PRODUCTION OF URETHANE PLASTIC LENS AND URETHANE PLASTIC LENS OBTAINED THEREBY

Patent Number:

JP9208651

Publication date:

1997-08-12

Inventor(s):

OKAZAKI MITSUKI; SHIMAKAWA CHITOSHI; TANAKA MAMORU; KANEMURA

YOSHINOBU; NAGATA TERUYUKI

Applicant(s):

MITSUI TOATSU CHEM INC

Requested

Patent:

IP9208651

Application

Number:

JP19960014665 19960130

Priority Number

(s):

IPC Classification:

C08G18/38; C08G18/24; G02B1/04; G02C7/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a urethane plastic lens improved in workability without detriment to productivity.

SOLUTION: This lens is prepared by mixing at least one ester compound selected from among isocyanate compounds, isothiocyanate compounds and isocyanato thioisocyanate compounds with at least one active hydrogen compound selected from among hydroxy compounds, mercapto compounds and mercapto hydroxy compounds and heating the obtained mixture in the presence of a urethane formation catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208651

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ⁶		讚別記号	庁内整理番号	FΙ		•	ŧ	支術表示箇所
C 0 8 G	18/38	NDQ		C08G	18/38	NDQ		
	18/24	NFW			18/24	NFW		
G 0 2 B	1/04			G 0 2 B	1/04			
G 0 2 C	7/02			G 0 2 C	7/02			
				審査謝	え 未讃求	請求項の数3	OL	(全 14 頁)
(21)出願番号	}	特願平8-14665		(71)出顧力	√ 0000031	126		
					三井東山	E化学株式会社		
(22)出顧日		平成8年(1996)1	月30日	1		千代田区窟が関	三丁目 2	番5号
				(72)発明和		1		
						大牟田市浅牟田町	叮30番堆	三井東圧
				(=0) my ===		式会社内		
				(72)発明和		•		
						大牟田市浅牟田	叮30番垻	1 三井東圧
				(GO) STATES	,	式会社内		
				(72)発明者				
						大牟田市浅牟田	丁30番地	三井東圧
					化学株5	式会社内		
							居	松頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン系プラスチックレンズの製造方法及び該方法にて得られるウレタン系プラスチックレン ズ

(57)【要約】

【課題】 ウレタン系プラスチックレンズの製造において、生産性を低下させる事なく作業性を改善向上させる 製造法の提供。

【解決手段】 イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、イソシアナト基を有するイソチオシアナート化合物より選ばれる一種または二種以上のエステル化合物と、ヒドロキシ化合物、メルカプト化合物、メルカプト基を有するヒドロキシ化合物より選ばれる一種または二種以上の活性水素化合物を混合した後に、ウレタン化触媒を添加して熱重合するウレタン系プラスチックレンズの製造方法及び該製造方法にて得られるウレタン系プラスチックレンズ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、イソシアナト基を有するイソチオシアナート化合物より選ばれる一種または二種以上のエステル化合物と、ヒドロキシ化合物、メルカプト化合物、メルカプト基を有するヒドロキシ化合物より選ばれる一種または二種以上の活性水素化合物を混合した後に、ウレタン化触媒を添加して熱重合するウレタン系プラスチックレンズの製造方法。

【請求項2】 ウレタン化触媒が有機スズ化合物である 請求項1記載のウレタン系プラスチックレンズの製造方 法。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の製造方法で得られたウレタン系プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、眼鏡用レンズ等の各種光学用レンズなどに用いられるウレタン系プラスチックレンズ及びレンズの製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】ウレタン系プラスチックレンズの製造方法としては、本出願人が提案した、イソシアナート化合物とメルカプト化合物を反応させる方法(特公平4-58489号公報)が代表的である。ところが、本方法に従ってプラスチックレンズの製造を行った場合、重合速度が遅く比較的長く重合時間が必要である。重合時間を短縮する為には、重合温度を高くすれば良いが、得られたプラスチックレンズが着色する事があり、あまり好ましい方法ではない。この問題を解決する為には、ウレタン化触媒を加えれば良く、本出願人は、ウレタン化触媒を使用した技術も開示している(特開平5-320301号公報、特開平6-234829号公報、特開平7-118357号公報)。

【0003】ウレタン化触媒を使ったそれらの技術は、イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、イソシアナト基を有するイソチオシアナート化合物より選ばれる一種または二種以上のエステル化合物と、ヒドロキシ化合物、メルカプト化合物、メルカプト基を有するヒドロキシ化合物より選ばれる一種または二種以上の活性水素化合物と、ウレタン化触媒を同時に混合し、脱泡 40を開始する為、極めて簡便な方法である。

【0004】一方、実際のレンズ生産では一度に数十kg~数百kgのモノマーを扱う為、混合、脱泡、モールドへの注入作業等の何れの作業もかなりの時間を要し、短くてもこれら一連の作業を合せて最低5~8時間は必要となる。上述した簡便な方法では、ウレタン化触媒によって仕込み直後から反応が促進される為、それらを混合してから約2~5時間後の間で行われる注入作業時には、混合液の粘度がかなり上昇している場合が多い。

【0005】注入作業はガラス板とガスケットなどから 50

成るモールドに、注入針を使用してガスケット又はテープの小さい穴から巻き込み等で発生する泡を抜きながら 1個1個注入する極めて煩雑な作業である。粘度が上昇した場合、モノマー混合液の注入速度自体が遅くなるとともに、巻き込みによる泡の除去にもさらに時間を要するようになる。又、注入終了後のモノマー混合槽等の機器の洗浄にも長時間が必要となる。即ち、注入作業時の粘度の上昇は作業性を極めて悪化させる為、レンズの生産性が著しく低下する。触媒量を減らせばその問題は緩和されるが、重合速度が遅くなる為に重合時間が長くなり易く、当然生産性も低下する方向にある。また理由は不明であるが、得られたレンズの透明感がわずかであるが損なわれ易い。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のようにウレタン系プラスチックレンズの製造において、生産性を低下させる事なく作業性を改善向上させる製造法及び透明度が改良されたレンズを提供する事にある。

20 [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、触媒量を 減らさずに上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物 なり選ばれる一種または二種以上のエステル化合物と、 ヒドロキシ化合物、メルカプト化合物、メルカプト基を 有するヒドロキシ化合物より選ばれる一種または二種以上の活性水素化合物とから、ウレタン系プラスチックレンズを成型するにあたり、まず、上記エステル化合物と 活性水素化合物を混合し、均一溶液とした後に、ウレタン化触媒を加えて混合脱泡すれば、触媒を加えてからの 時間が短縮される為注入作業時の粘度上昇が抑制され、 生産性が向上するのみならず、より透明感のあるレンズが得られる事を見出し本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明は、イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、イソシアナト基を有するイソチオシアナート化合物より選ばれる一種または二種以上のエステル化合物と、ヒドロキシ化合物、メルカプト化合物、メルカプト基を有するヒドロキシ化合物より選ばれる一種または二種以上の活性水素化合物を混合した後にウレタン化触媒を添加して熱重合するウレタン系プラスチックレンズの製造方法及びその製造方法によって得られるプラスチックレンズである。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明に於いて原料として用いられるエステル化合物は、イソシアナート化合物、イソチオシアナート化合物、又はイソシアナト基とイソチオシアナト基を有するイソチオシアナート化合物)より選ばれる。

【0010】イソシアナート化合物としては、例えば、

2

ブチルイソシアナート、エチレンジイソシアナート、ト リメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシ アナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメ チレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナー ト、2, 2'ージメチルペンタンジイソシアナート、 2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナー ト、デカメチレンジイソシアナート、ブテンジイソシア ナート、1,3ープタジエンー1,4ージイソシアナー ト、2、4、4ートリメチルヘキサメチレンジイソシア ナート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアナート、 1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタ ン、2,5,7ートリメチルー1,8ージイソシアナト -5-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナ トエチル) カーボネート、ビス (イソシアナトエチル) エーテル、1, 4ープチレングリコールジプロピルエー テルーω, ω'ージイソシアナート、リジンジイソシア ナトメチルエステル、リジントリイソシアナート、2-イソシアナトエチルー2,6-ジイソシアナトヘキサノ エート、2ーイソシアナトプロピルー2,6ージイソシ アナトヘキサノエート、キシリレンジイソシアナート、 ビス (イソシアナトエチル) ベンゼン、ビス (イソシア ナトプロピル) ベンゼン、 α , α , α ', α ' ーテトラ メチルキシリレンジイソシアナート、ピス(イソシアナ トブチル) ベンゼン、ビス (イソシアナトメチル) ナフ タリン、ビス (イソシアナトメチル) ジフェニルエーテ ル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシチリ レントリイソシアナート、2、6-ジ(イソシアナトメ チル)フラン等の脂肪族イソシアナート、シクロヘキシ ルイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ビス 30 (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ジシクロヘキ シルメタンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシ アナート、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、ジ シクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート、2, 2'ージメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアナー ト、ビス(4-イソシアナト-n-ブチリデン)ペンタ エリスリトール、ダイマ酸ジイソシアナート、2-イソ シアナトメチルー3ー(3ーイソシアナトプロピル)ー 5ーイソシアナトメチルービシクロ〔2, 2, 1〕ーへ プタン、2ーイソシアナトメチルー3ー(3ーイソシア ナトプロピル) -6-イソシアナトメチルービシクロ 〔2, 2, 1〕 ーヘプタン、2ーイソシアナトメチルー 2-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナト メチルービシクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプタン、2ーイソ シアナトメチルー2ー(3ーイソシアナトプロピル)ー 6ーイソシアナトメチルービシクロ[2, 2, 1]ーへ プタン、2ーイソシアナトメチルー3ー(3ーイソシア ナトプロピル) -6-(2-イソシアナトエチル) ービ シクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプタン、2ーイソシアナトメ チル-3-(3-7) カーカー (3-7) カーカ

イソシアナトエチル)ービシクロ〔2,1,1〕ーヘプ タン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナ トプロピル) -5-(2-イソシアナトエチル) -ビシ クロ〔2, 2, 1〕ーヘプダン、2ーイソシアナトメチ ルー2ー (3-イソシアナトプロピル) -6-(2-イソシアナトエチル)ービシクロ〔2,2,1〕ーヘプタ ン、1、3、5ートリス(イソシアナトメチル)シクロ ヘキサン等の脂環族イソシアナート、フェニルイソシア ナート、フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソ シアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソ プロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニ レンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシア ナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、 トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリ イソシアナート、ナフタリンジイソシアナート、メチル ナフタレンジイソシアナート、ピフェニルジイソシアナ ート、トリジンジイソシアナート、4,4'ージフェニ ルメタンジイソシアナート、3,3'ージメチルジフェ ニルメタンー4, 4'ージイソシアナート、ビベンジル -4, 4'-ジイソシアナート、ビス(イソシアナトフ ェニル) エチレン、3, 3'ージメトキシビフェニルー 4, 4'ージイソシアナート、トリフェニルメタントリ イソシアナート、ポリメリックMDI、ナフタリントリ イソシアナート、ジフェニルメタン-2、4、4'-ト リイソシアナート、3ーメチルジフェニルメタンー4, 6, 4'ートリイソシアナート、4ーメチルージフェニ ルメタン-3, 5, 2', 4', 6'-ペンタイソシア ナート、フェニルイソシアナトメチルイソシアナート、 フェニルイソシアナトエチルイソシアナート、テトラヒ ドロナフチレンジイソシアナート、ヘキサヒドロベンゼ ンジイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタンー 4. 4'ージイソシアナート、ジフェニルエーテルジイ ソシアナート、エチレングリコールジフェニルエーテル ジイソシアナート、1、3-プロピレングリコールジフ ェニルエーテルジイソシアナート、ベンゾフェノンジイ ソシアナート、ジエチレングリコールジフェニルエーテ ルジイソシアナート、ジベンゾフランジイソシアナー ト、カルバゾールジイソシアナート、エチルカルバゾー ルジイソシアナート、ジクロロカルバゾールジイソシア ナート等の芳香族イソシアナート、チオジエチルジイソ シアナート、チオジプロピルジイソシアナート、チオジ ヘキシルジイソシアナート、ジメチルスルフォンジイソ シアナート、ジチオジメチルジイソシアナート、ジチオ ジエチルジイソシアナート、ジチオジプロピルジイソシ アナート、ジシクロヘキシルスルフィドー4, 4'ージ イソシアナート、1-イソシアナトメチルチアー2,3 ービス(2ーイソアナトエチルチア)プロパン、1,5 ージイソシアナトー2ーイソシアナトメチルー3ーチア ペンタン、1,5ージイソシアナト-3-イソシアナト メチルー2, 4ージチアペンタン、1, 7ージイソシア

ナトー3ーイソシアナトエチルー3ーメチルー4.5-ジチアヘプタン、1,8-ジイソシアナトー4-イソシ アナトエチルチアー2、6ージチアオクタン等の含硫脂 防族イソシアナート、ジフェニルスルフィドー2, 4' ージイソシアナート、ジフェニルスルフィドー4.4' ージイソシアナート、3,3'ージメトキシー4,4' ージイソシアナトジベンジルチオエーテル、ビス (4-イソシアナトメチルベンゼン)スルフィド、4.4'-メトキシベンゼンチオエチレングリコールー3、3'ー ジイソシアナートなどの芳香族スルフィド系イソシアナ ート、ジフェニルジスルフィドー4, 4'ージイソシア ナート、2, 2'ージメチルジフェニルジスルフィドー 5, 5'ージイソシアナート、3, 3'ージメチルジフ ェニルジスルフィドー5,5'ージイソシアナート、 3, 3'ージメチルジフェニルジスルフィドー6. 6' ージイソシアナート、4,4'ージメチルジフェニルジ スルフィドー5,5'ージイソシアナート、3,3'ー ジメトキシジフェニルジスルフィドー4, 4'ージイソ シアナート、4,4'ージメトキシジフェニルジスルフ ィドー3, 3'ージイソシアナートなどの芳香族ジスル 20 フィド系イソシアナート、ジフェニルスルホンー4, 4'ージイソシアナート、ジフェニルスルホンー3. 3'ージイソシアナート、ベンジリデンスルホンー4, 4'ージイソシアナート、ジフェニルメタンスルホンー 4, 4'ージイソシアナート、4ーメチルジフェニルメ タンスルホンー2, 4'ージイソシアナート、4, 4' ージメトキシジフェニルスルホンー3,3'ージイソシ アナート、3,3'ージメトキシー4,4'ージイソシ アナトジベンジルスルホン、4,4'ージメチルジフェ ニルスルホンー3、3'ージイソシアナート、4、4' ージーtertーブチルジフェニルスルホンー3.3' ージイソシアナート、4,4'ージメトキシベンゼンエ チレンジスルホンー3, 3'ージイソシアナート、4, 4'ージクロロジフェニルスルホンー3,3'ージイソ シアナートなどの芳香族スルホン系イソシアナート、4 ーメチルー3ーイソシアナトベンゼンスルホニルー4' ーイソシアナトフェノールエステル、4ーメトキシー3 ーイソシアナトベンゼンスルホニルー4'ーイソシアナ トフェノールエステルなどのスルホン酸エステル系イソ シアナート、4ーメチルー3ーイソシアナトベンゼンス 40 ルホニルアニリドー3'ーメチルー4'ーイソシアナー ト、ジベンゼンスルホニルーエチレンジアミンー4. 4'ージイソシアナート、4,4'ージメトキシベンゼ ンスルホニルーエチレンジアミンー3、3'ージイソシ アナート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスル ホニルアニリドー4ーメチルー3'ーイソシアナートな どの芳香族スルホン酸アミド、チオフェンー2.5ージ イソシアナート、チオフェンー2, 5ージイソシアナト メチル、1, 4ージチアンー2, 5ージイソシアナー ト、1、4ージチアンー2、5ージイソシアナトメチ

ル、1、4ージチアン-2、3ージイソシアナトメチル、1、4ージチアン-2ーイソシアナトメチル-5ーイソシアナトプロピル、1、3ージチオラン-4、5ージイソシアナト、1、3ージチオラン-4、5ージイソシアナトメチル、1、3ージチオラン-2ーメチルー4、5ージイソシアナトメチル、1、3ージチオラン-2、2ージイソシアナトエチル、テトラヒドロチオフェン-2、5ージイソシアナトメチル、テトラヒドロチオフェン-2、5ージイソシアナトメチル、テトラヒドロチオフェン-2、5ージイソシアナトメチル、テトラヒドロチオフェン-3、4ージイソシアナトメチル等の含硫複素環化合物などが挙げられる。

【0011】またこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

【0012】本発明において原料として用いられるイソ チオシアナート化合物は、イソチオシアナト基の他に硫 黄原子を含有している化合物も含む事が出来る。具体的 には、例えば、ブチルイソチオシアナート、1,2-ジ イソチオシアナトエタン、1,3-イソチオシアナトプ ロパン、1,4-ジイソチオシアナトブタン、1,6-ジイソチオシアナトヘキサン、pーフェニレンジイソプ ロピリデンジイソチオシアナート等の脂肪族イソチオシ アナート、シクロヘキシルイソチオシアナート、シクロ ヘキサンジイソチオシアナート等の脂環族イソチオシア ナート、フェニルイソチオシアナート、1,2ージイソ チオシアナトベンゼン、1,3-ジイソチオシアナトベ ンゼン、1, 4-ジイソチオシアナトベンゼン、2, 4 ージイソチオシアナトトルエン、2,5ージイソチオシ アナトーmーキシレン、4,4'ージイソチオシアナト -1, 1'-ビフェニル、1, 1'-メチレンピス(4 ーイソチオシアナトベンゼン)、1,1'ーメチレンビ ス(4-イソチオシアナト-2-メチルベンゼン)、 1, 1'ーメチレンビス(4ーイソチオシアナトー3ー メチルベンゼン)、1,1'-(1,2-エタンジイ ル) ビス (4-イソチオシアナトベンゼン)、4,4' ージイソチオシアナトベンゾフェノン、4、4'ージイ ソチオシアナトー3, 3'ージメチルベンゾフェノン、 ベンズアニリドー3、4'ージイソチオシアナート、ジ フェニルエーテルー4, 4'ージイソチオシアナート、 ジフェニルアミンー4,4'ージイソチオシアナート等 の芳香族イソチオシアナート、2、4、6ートリイソチ オシアナトー1、3、5ートリアジン等の複素環合有イ ソチオシアナート、さらにはヘキサンジオイルジイソチ オシアナート、ノナンジオイルジイソチオシアナート、 カルボニックジイソチオシアナート、1,3-ベンゼン 50 ジカルボニルジイソチオシアナート、1,4-ベンゼン

ジカルボニルジイソチオシアナート、(2, 2'ービピリジン)ー4, 4'ージカルボニルジイソチオシアナート等のカルボニルイソチオシアナートが挙げられる。

【0013】本発明に於いて原料として用いるイソチオ シアナト基の他に1つ以上の硫黄原子を有する2官能以 上のイソチオシアナートとしては、例えば、チオビス (3-イソチオシアナトプロパン)、チオビス(2-イ ソチオシアナトエタン)、ジチオビス(2-イソチオシ アナトエタン)等の含硫脂肪族イソチオシアナート、1 ーイソチオシアナトー4ー {(2ーイソチオシアナト) スルホニル〉ベンゼン、チオビス(4ーイソチオシアナ トベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナト ベンゼン)、スルフィニルビス(4ーイソチオシアナト ベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナトベンゼ ン)、4-イソチオシアナト-1-{(4-イソチオシ アナトフェニル)スルホニル} -2-メトキシーベンゼ ン、4-メチル-3-イソチオシアナトベンゼンスルホ ニルー4'ーイソチオシアナトフェニルエステル、4-メチルー3ーイソチオシアナトベンゼンスルホニルアニ リドー3'ーメチルー4'ーイソチオシアナートなどの 20 含硫芳香族イソチオシアナート、チオフェンー2、5-ジイソチオシアナート、1,4-ジチアン-2,5-ジ イソチオシアナートなどの含硫複素環化合物が挙げられ

【0014】さらに、これらのイソチオシアナートの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

【0015】本発明に於いて原料として用いるイソシア ナト基を有するイソチオシアナート化合物としては、例 えば、1ーイソシアナトー3ーイソチオシアナトプロパ ン、1-イソシアナト-5-イソチオシアナトペンタ ン、1-イソシアナト-6-イソチオシアナトヘキサ ン、イソシアナトカルボニルイソチオシアナート、1-イソシアナトー 4 ーイソチオシアナトシクロヘキサンな どの脂肪族あるいは脂環族化合物、1-イソシアナトー 4-イソチオシアナトベンゼン、4-メチル-3-イソ シアナトー1ーイソチオシアナトベンゼンなどの芳香族 40 化合物、2-イソシアナト-4、5-ジイソチオシアナ トー1, 3, 5ートリアジンなどの複素環式化合物、さ らには4-イソシアナト-4'-イソチオシアナトジフ ェニルスルフィド、2-イソシアナト-2'-イソチオ シアナトジエチルジスルフィド等のイソチオシアナト基 以外にも硫黄原子を含有する化合物が挙げられる。

【0016】さらに、これら化合物の塩素置換体、臭素 置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキ シ置換体、ニトロ置換体、多価アルコールとのプレポリ マー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、 ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応 生成物等もまた使用できる。これらエステル化合物はそ れぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して 用いてもよい。

【0017】本発明の含硫ウレタン系プラスチックレンズに用いる活性水素化合物は、ヒドロキシ化合物、メルカプト化合物及びヒドロキシ基を有するメルカプト化合物より選ばれる。

【0018】ヒドロキシ化合物としては、例えば、メタ ノール、ベンジルアルコール、フェノール、エトキシエ タノール、エチレングリコール、ジエチレングリコー ル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、 ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセ リン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパ ン、ブタントリオール、1,2ーメチルグルコサイド、 ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリ ペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトー ル、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシ リトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イ ディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリ オール、トリグリセロール、ジグリペロール、トリエチ レングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2 ーヒドロキシエチル) イソシアヌレート、シクロブタン ジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジ オール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオ ール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピ ルシクロヘキサノール、トリシクロ〔5, 2, 1, 0, 2,6] デカンージメタノール、ビシクロ〔4,3, 0] ーノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、ト リシクロ〔5, 3, 1, 1〕ドデカンジオール、ビシク ロ〔4, 3, 0〕 ノナンジメタノール、トリシクロ 〔5, 3, 1, 1〕ドデカンージエタノール、ヒドロキ シプロピルトリシクロ〔5、3、1、1〕ドデカノー ル、スピロ〔3, 4〕オクタンジオール、ブチルシクロ ヘキサンジオール、1, 1'ービシクロヘキシリデンジ オール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラ クチトール等の脂肪族アルコール・ポリオール、ジヒド ロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラ ヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼ ントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロー ル、(ヒドロキシナフチル) ピロガロール、トリヒドロ キシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノー ルF、キシリレングリコール、テトラプロムビスフェノ ールA等の芳香族アルコール・ポリオール及びそれらと エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどのアル キレンオキサイドとの付加反応生成物、ジブロモネオペ ンチルグリコール等のハロゲン化アルコール・ポリオー ル、エポキシ樹脂等の高分子ポリオールの他にシュウ 酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、 シクロヘキサンカルボン酸、β-オキソシクロヘキサン

プロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、 サリチル酸、3-プロモプロピオン酸、2-ブロモグリ コール、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット 酸、ブタンテトラカルボン酸、ブロモフタル酸などの有 機酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオ ールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなど アルキレンオキサイドとの付加反応生成物、アルキレン ポリアミンとエチレンオキサイドや、プロピレンオキサ イドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、さ らには、ビスー〔4ー(ヒドロキシエトキシ)フェニ ル〕スルフィド、ビスー〔4一〔2一ヒドロキシプロポ キシ)フェニル]スルフィド、ビスー〔4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス - [4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ) フェニ ル) スルフィド、ピスー〔2ーメチルー4ー(ヒドロキ シエトキシ) -6-ブチルフェニル) スルフィドおよび これらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレ ンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加さ れた化合物、ジー(2ーヒドロキシエチル)スルフィ ド、1、2ービスー(2ーヒドロキシエチルメルカプ ト) エタン、ビス(2ーヒドロキシエチル) ジスルフィ ド、1, 4ージチアンー2, 5ージオール、ビス(2, 3ージヒドロキシプロピル) スルフィド、テトラキス (4-ヒドロキシー2-チアプチル) メタン、ビス (4 ーヒドロキシフェニル)スルホン(商品名ゼスフェノー ルS)、テトラブロモビスフェノールS、テトラメチル UZフェノールS、4, 4' -チオUZ (6-tertープチルー3ーメチルフェノール)、1,3ーピス(2 ーヒドロキシエチルチオエチル) ーシクロヘキサンなど の硫黄原子を含有したポリオール等が挙げられる。 【0019】また、メルカプト化合物としては、例え ば、メチルメルカプタン、ベンゼンチオール、ベンジル チオール、メタンジチオール、1,2-エタンジチオー ル、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジ チオール、1,3ープロパンジチオール、2,2ープロ パンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1, 2. 3 ープロパントリチオール、テトラキス(メルカプ トメチル) メタン、1、1 ーシクロヘキサンジチオー ル、1,2-シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメ チルプロパンー1, 3ージチオール、3, 4ージメトキ シブタン-1, 2-ジチオール、2-メチルシクロヘキ サンー2, 3ージチオール、ビシクロ〔2, 2, 1〕ペ プター $e \times o - c i \times s - 2$, 3 - ジチオール、1, 1 -ビス (メルカプトメチル) シクロヘキサン、チオリンゴ 酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2、3-ジ メルカプトコハク酸(2-メルカプトエチルエステ ル)、2、3ージメルカプト-1ープロパノール(2-メルカプトアセテート)、2,3ージメルカプトー1ー

プロパノール(3-メルカプトアセテート)、ジェチレ

ングリコールビス (2ーメルカプトアセテート)、ジエ 50

チレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネー ト)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、 2, 3ージメルカプトプロピルメチルエーテル、2, 2 ービス(メルカプトメチル)-1,3-プロパンジチオ ール、ビス(2ーメルカプトエチル)エーテル、エチレ ングリコールビス(2ーメルカプトアセテート)、エチ レングリコールビス(3 ーメルカプトプロピオネー ト)、トリメチロールプロパントリス(2ーメルカプト アセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メ ルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテト ラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリ トールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、 1, 2ービス(2ーメルカプトエチルチオ)-3ーメル カプトプロパン等の脂肪族チオール、1、2ージメルカ プトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4 ージメルカプトベンゼン、1,2ービス(メルカプトメ チル) ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベ ンゼン、1、4ービス(メルカプトメチル)ベンゼン、 1, 2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトエチル) ベンゼン、1、4ービス (メ ルカプトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプト メトキシ) ベンゼン、1,3-ビス (メルカプトメトキ シ) ベンゼン、1, 4ービス (メルカプトメトキシ) ベ ンゼン、1, 2ービス (メルカプトエトキシ) ベンゼ ン、1,3-ビス(メルカプトエトキシ)ベンゼン、 1, 4ービス (メルカプトエトキシ) ベンゼン、1, 2, 3ートリメルカプトベンゼン、1, 2, 4ートリメ ルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼ ン、1,2,3ートリス(メルカプトメチル)ベンゼ ン、1, 2, 4ートリス (メルカプトメチル) ベンゼ ン、1、3、5ートリス(メルカプトメチル)ベンゼ ン、1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼ ン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼ ン、1,3,5ートリス(メルカプトエチル)ベンゼ ン、1、2、3-トリス(メルカプトメトキシ)ベンゼ ン、1,2,4-トリス(メルカプトメトキシ)ベンゼ ン、1、3、5ートリス (メルカプトメトキシ) ベンゼ ン、1,2,3-トリス(メルカプトエトキシ)ベンゼ ン、1, 2, 4ートリス (メルカプトエトキシ) ベンゼ ン、1,3,5-トリス(メルカプトエトキシ)ベンゼ ン、1,2,3,4ーテトラメルカプトベンゼン、1. 2, 3, 5ーテトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4, 5ーテトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4ーテト ラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,5 ーテトラキス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2, 4, 5ーテトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、 1, 2, 3, 4ーテトラキス (メルカプトエチル) ベン ゼン、1, 2, 3, 5ーテトラキス (メルカプトエチ ル) ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス (メルカプ トエチル) ベンゼン、1, 2, 3, 4ーテトラキス (メ

ルカプトエチル) ベンゼン、1, 2, 3, 5ーテトラキ ス(メルカプトメトキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス (メルカプトメトキシ) ベンゼン、1, 2, 3, 4ーテトラキス (メルカプトエトキシ) ベンゼン、 1, 2, 3, 5-テトラキス (メルカプトエトキシ) ベ ンゼン、1,2,4,5ーテトラキス(メルカプトエト キシ) ベンゼン、2, 2'ージメルカプトビフェニル、 4, 4'ージメルカプトビフェニル、4, 4'ージメル カプトビベンジル、2,5ートルエンジチオール、3, 4ートルエンジチオール、1,4ーナフタレンジチオー ル、1、5ーナフタレンジチオール、2、6ーナフタレ ンジチオール、2,7ーナフタレンジチオール、2,4 ージメチルベンゼンー1、3ージチオール、4、5ージ メチルベンゼン-1、3-ジチオール、9、10-アン トラセンジメタンチオール、1, 3-ジ(p-メトキシ フェニル)プロパンー2,2ージチオール、1,3ージ フェニルプロパンー2, 2-ジチオール、フェニルメタ ンー1, 1 ージチオール、2, 4 ージ(pーメルカプト フェニル)ペンタン等の芳香族チオール、また、2.5 ージクロロベンゼンー1, 3ージチオール、1, 3ージ 20 (p-クロロフェニル) プロパン-2, 2-ジチオー ル、3,4,5ートリプロムー1,2ージメルカプトベ ンゼン、2, 3, 4, 6ーテトラクロルー1, 5ービス (メルカプトメチル) ベンゼン等の塩素置換体、臭素置 換体等のハロゲン置換芳香族チオール、また、2ーメチ ルアミノー4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、 2-エチルアミノー4, 6-ジチオール-sym-トリ アジン、2-アミノー4, 6-ジチオールーsym-ト リアジン、2ーモルホリノー4, 6ージチオールーsy mートリアジン、2-シクロヘキシルアミノー4,6-ジチオールーsym-トリアジン、2-メトキシー4, 6 ージチオールーs y mートリアジン、2 ーフェノキシ ベンゼンオキシー4, 6-ジチオールーsym-トリア ジン、2-チオプチルオキシー4,6-ジチオールーs ymートリアジン等の複素環を含有したチオール、さら には1, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) ベンゼン、 1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1, 4ービス (メルカプトメチルチオ) ベンゼン、1,2-ビス (メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 3ービス 40 (メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1、4-ビス(メ ルカプトエチルチオ) ベンゼン、1,2,3ートリス (メルカプトメチルチオ) ベンゼン、1,2,4-トリ ス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5ート リス (メルカプトメチルチオ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 2, 4 ートリス (メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1,3, 5ートリス (メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 2, 3, 4ーテトラキス (メルカプトメチルチオ) ベン ゼン、1, 2, 3, 5ーテトラキス (メルカプトメチル 50

チオ) ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス (メルカ プトメチルチオ)ベンゼン、1、2、3、4ーテトラキ ス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5 ーテトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1. 2, 4, 5-テトラキス (メルカプトエチルチオ) ベン ゼン等、及びこれらの核アルキル化物等のメルカプト基 以外に硫黄原子を含有する芳香族チオール、ビス(メル カプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル) スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、 ビス (メルカプトメチルチオ) メタン、ビス (2ーメル カプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロ ピル) メタン、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ) エタン、1,2-(2-メルカプトエチルチオ)エタ ン、1,2-(3-メルカプトプロピル)エタン、1. 3ービス (メルカプトメチルチオ) プロパン、1.3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1,2 ービス(2ーメルカプトエチルチオ)-3ーメルカプト プロパン、2ーメルカプトエチルチオー1,3ープロパ ンジチオール、1,2,3-トリス(メルカプトメチル チオ)プロパン、1,2,3ートリス(2ーメルカプト エチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メル カプトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプ トメチルチオメチル) メタン、テトラキス(2-メルカ プトエチルチオメチル) メタン、テトラキス (3ーメル カプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2,3ージ メルカプトプロピル)スルフィド、2,5ージメルカプ トー1、4ージチアン、ビス(メルカプトメチル)ジス ルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビ ス(メルカプトプロピル)ジスルフィド等、及びこれら のチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエス テル、ヒドロキシメチルスルフィドビス (2-メルカプ トアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3 ーメルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスル フィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシ エチルスルフィドビス (3-メルカプトプロピオネー ト)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2ーメルカ プトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス (3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチル ジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒド ロキシメチルジスルフィドビス (3-メルカプトプロピ オネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィ ドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシ プロピルジスルフィドビス (2-メルカプトアセテー ト)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3ーメル カプトプロピオネート)、2ーメルカプトエチルエーテ ルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプト エチルエーテルビス (3-メルカプトプロピオネー ト)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-

メルカプトアセテート)、1,4ージチアンー2,5-ジオールビス (3-メルカプトプロピオネート)、チオ グリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、 チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステ ル)、4,4'ーチオジブチル酸ビス(2ーメルカプト エチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メ ルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-ジチオ ジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チ オジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピル 10 エステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3ージメル カプトプロピルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス (2, 3ージメルカプトプロピルエステル)、ジチオジ プロピオン酸(2,3-ジメルカプトプロピルエステ ル)、4-メルカプトメチル-3,6-ジチアオクタン -1,8-ジチオール、ビス(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチア-1, 11-ウンデカンジチオー ル、ビス(1、3ージメルカプトー2ープロピル)スル フィド等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する脂肪 族チオール、3, 4ーチオフェンジチオール、テトラヒ ドロチオフェンー2, 5ージメルカプトメチル、2, 5 ージメルカプトー1,3,4ーチアジアゾール、2,5 ージメルカプトー1、4ージチアン、2、5ージメルカ プトメチルー1、4ージチアン等のメルカプト基以外に 硫黄原子を含有する複素環化合物等が挙げられる。

【0020】また、ヒドロキシ基を有するメルカプト化 合物としては、例えば、2ーメルカプトエタノール、3 ーメルカプトー1, 2ープロパンジオール、グルセリン ジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシー4-メ ルカプトシクロヘキサン、2, 4-ジメルカプトフェノ ール、2ーメルカプトハイドロキノン、4ーメルカプト フェノール、1,3-ジメルカプト-2-プロパノー ル、2、3-ジメルカプト-1-プロパノール、1、2 ージメルカプトー1, 3ープタンジオール、ペンタエリ スリトールトリス(3ーメルカプトプロピオネート)、 ペンタエリスリトールモノ (3-メルカプトプロピオネ ート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカプトプ ロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグ リコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルートリ ス (メルカプトエチルチオメチル) メタン、1ーヒドロ キシエチルチオー3ーメルカプトエチルチオベンゼン、 4-ヒドロキシー4'-メルカプトジフェニルスルホ ン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジ ヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロ ピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレー ト)、ヒドロキシエチルチオメチルートリス(メルカプ トエチルチオ)メタン等が挙げられる。

【0021】さらには、これら活性水素化合物の塩素置換体、臭素置換体のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上 を混合して用いてもよい。

【0022】本発明で用いられるウレタン化触媒は、公知のウレタン化触媒であり、例えば、文献 Polyurethans Chemistry and Technology に記載されるウレタン化触媒などが挙げられる。また、本発明ではウレタン化触媒の他にウレタン化助触媒となる3級アミンも使用できる。それらは各々単独でも二種以上用いても良い。

【0023】ウレタン化触媒と3級アミンを併用する場合は、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、スタナスオタノエート等の中性触媒では反応の制御が困難な場合がある。このような場合は、触媒及び助触媒の使用量を減らすか中性触媒の代わりにルイス酸触媒を用いれば良い。

【0024】本発明で用いられるウレタン化触媒として は、例えば以下の化合物が挙げられる。テトラブチル 錫、トリプチル錫ーoーフェニルフェナート、トリプチ ル錫シアナート、スタナスオクトエート、スタナスオレ エート、スタナスタータレート、ジブチル錫ジ(2-エ チルヘキソエート)、ジブチル錫ジラウレート、ジブチ ル錫ジイソオクチルマレエート、ジブチル錫スルフィ ド、ジブチル錫ジプトキシド、ジブチル錫オキシド、ジ (2-エチルヘキシル) 錫オキシド、ジブチル錫ジマレ エート、ジブチル錫ジ(チオグリコレート)、ジブチル 錫ジ(メルカプトプロピオネート)、トリブチル錫マセ テート、トリプチル錫サリシレート、トリプチルウンデ シレート、トリプチル錫オレエート、ビス(トリプチル 錫)オキサイド、ジメチル錫ジラウレート、ジメチル錫 ジ(イソオクチルメルカプトアセテート)、ジオクチル 錫ジラウレート、ジオクチル錫オキサイド等の中性ウレ タン化触媒が挙げられる。

【0025】ルイス酸ウレタン化触媒としては、例え ば、塩化亜鉛、アセチルアセトン亜鉛、ジブチルジチオ カルバミン酸亜鉛等の亜鉛系化合物、塩化鉄、アセチル アセトン鉄等の鉄系化合物、アルミナ、フッ化アルミニ ウム、塩化アルミニウム、トリフェニルアルミニウム等 のアルミニウム系化合物、テトラフロロ錫、テトラクロ ル錫、四臭化錫、テトラヨード錫、メチル錫トリクロラ イド、プチル錫トリクロライド、ジメチル錫ジクロライ ド、ジブチル錫ジクロライド、トリメチル錫クロライ ド、トリプチル錫クロライド、トリフェニル錫クロライ ド、メチル錫トリクロライド、オクチル錫トリクロライ ド、ジオクチル錫ジクロライド、トリオクチル錫クロラ イド等の錫化合物、テトラクロロチタン、等のチタン系 化合物、トリクロロアンチモン、ペンタクロロアンチモ ン、ジクロロトリフェニルアンチモン等のアンチモン系 化合物、ニトロウラニウム等のウラニウム系化合物、ニ トロカドニウム等のカドニウム系化合物、塩化コバル ト、臭化コバルト等のコバルト系化合物、ニトロトリウ

ム等のトリウム系化合物、ニッケロセン等のニッケル系 化合物、ニトロカルシウム、トリクロロバナジウム等の バナジウム系化合物、塩化銅、沃化銅等の銅系化合物、 塩化マンガン等のマンガン系化合物、塩化ジルコニウム 等のジルコニウム系化合物、トリフェニル砒素、トリク ロロ砒素等の砒素系化合物、ボロントリフルオロライド などのホウ素化合物等が挙げられる。

【0026】本発明に於て用いられるこれらルイス酸ウレタン化触媒のなかで好ましく用いられるのは金属ハロゲン化物もしくは有機金属ハロゲン化物であり、さらに好ましくは錫化合物で、更に好ましく用いられる錫化合物は有機錫ハロゲン化合物である。

【0027】本発明で助触媒として用いられる3級アミ ンとしては、例えば以下の化合物が挙げられる。例え ば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジプロピ ルエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミ ン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシル メチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジェチルシ クロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、 ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルプ ロピルアミン、ジブチルシクロヘキシルアミン、ジシク ロヘキシルプチルアミン、N, N-ジメチルベンジルア ミン、N, N-ジエチルベンジルアミン、N, N-ジプ ロピルベンジルアミン、N, N-ジブチルベンジルアミ ン、N-メチルジベンジルアミン、2-ジメチルアミノ メチルフェノール、2, 4, 6ートリス(N, Nージメ チルアミノメチル) フェノール、トリエチレンジアミ ン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチ レンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テト ラブチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレント リアミン、ペンタエチルジエチレントリアミン、ペンタ プロピルジエチレントリアミン、ペンタブチルジエチレ ントリアミン、Nーメチルピペリジン、Nーエチルピペ リジン、Nープロピルピペリジン、Nーブチルピペリジ ン、N, Nージメチルピペラジン、N, Nージエチルピ ペラジン、N, Nージプロピルピペラジン、N, Nージ ブチルピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、ジメチ ルアミノエチルアセテート、ジエチルアミノエチルアセ テート、ジメチルアミノプロピオニトリル、ジエチルア ミノプロピオニトリル、N. Nージメチルアミノエタノ ール、N, N-ジエチルアミノエタノール、N, N-ジ -n-プロピルアミノエタノール、N, N-ジイソプロ ピルアミノエタノール、N, N-ジブチルアミノエタノ ール、N, Nージヘキシルアミノエタノール、N, N-ジオクチルアミノエタノール、N-メチルモルホリン、 N-エチルモルホリン、N-プロピルモルホリン、N-ブチルモルホリン、Nーシクロヘキシルモルホリン、N ーメチルピペリドン、Nーエチルピペリドン、Nープロ ピルピペリドン、Nープチルピペリドン、Nーメチルピ ロリジン、Nーエチルピロリジン、Nープロピルピロリ 50

ジン、Nーブチルピロリジン、Nーメチルピロリドン、 Nーエチルピロリドン、Nープロピルピロリドン、Nー ブチルピロリドン、N, Nージメチルアニリン、N, N ージエチルアニリン、N、Nージプロピルアニリン、 N, Nージブチルアニリン、N, Nーシクロヘキシルメ チルアニリン、N, Nージシクロヘキシルアニリン、ジ フェニルメチルアミン、ジフェニルエチルアミン、トリ フェニルアミン、N. Nージメチルトルイジン、N. N ージエチルトルイジン、NーシクロヘキシルーNーメチ ルトルイジン、N、Nージシクロヘキシルトルイジン、 N, N-ジメチルナフチルアミン、N, N-ジエチルナ フチルアミン、N, N-ジメチルアニシジン、N, N-ジエチルアニシジン、N, N, N', N'ーテトラメチ ルフェニレンジアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチル ピリジン、2, 2'ービピリジル、4, 4'ービピリジ ル、ピラジン、Nーメチルピラゾール、Nーエチルピラ ゾール、Nーシクロヘキシルピラゾール、ピリダジン、 ピリミジン、ピリノリン、オキサゾール、チアゾール、 N-メチルピラゾール、N-エチルピラゾール、N-プ ロピルピラゾール、Nーブチルピラゾール、Nーシクロ ヘキシルピラゾール、1ーメチルイミダゾール、1ーベ ンジルイミダゾール、1ーメチルー2ーメチルイミダゾ ール、1ーベンジルー2ーメチルイミダゾール、1ーエ チルー4ーメチルイミダゾール、1-エチルー2-エチ ルー4ーメチルイミダゾール、Nーメチルピロール、N ーエチルピロール、Nーブチルピロール、Nーメチルピ ロリン、Nーエチルピロリン、Nーブチルピロリン、ピ リミジン、プリン、キノリン、イソキノリン、N-メチ ルカルバゾール、Nーエチルカルバゾール、Nーブチル カルバゾール、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルア ミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタ クリレート、N, N'ージメチルアセトアミド、ジメチ ルアミノアクリロニトリル、ジエチルアミノアクリロニ トリル、ジメチルアミノアセトン、3-ジメチルアミノ アクロレイン、ジメチルアミノメチレンマロノニトリ ル、ジエチルアミノアセトン、ジエチルアミノアセトニ トリル、1ージエチルアミノー3ーブタノン、ジメチル アミノアセトニトリルなどが挙げられる。

【0028】ウレタン化触媒単独又は3級アミンとの併用の何れかで用いられる触媒及び3級アミンの使用量は、エステル化合物と活性水素化合物の合計に対し、それぞれ0.0005~5重量%、好ましくは0.001~2重量%であるが、使用するモノマーの組み合わせ、内部離型剤等の添加剤の種類、量、成型物の形、併用する場合はウレタン化触媒と3級アミンの組み合わせによって異なり、適宜決められる。

【0029】本発明において原料として用いられるエステル化合物と活性水素化合物の使用割合は、(NCO+NCS)/(OH+SH)の官能基モル比が、通常、0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の

範囲内である。

【0030】また、目的に応じて公知の成形法における と同様に、内部離型剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、 紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種 々の物質を添加してもよい。

【0031】本発明のプラスチックレンズは、通常、注 型重合により得られる。具体的には、エステル化合物の 一種又は二種以上と、活性水素化合物の一種又は二種以 上とを混合しながら必要があれば減圧等の適当な方法で 脱泡を行う。次にこの混合液に触媒を加えてさらに混合 脱泡を行った後に、モールド中に注入して、通常低温か ら高温へ徐々に加熱し重合させる。

【0032】さらに、重合は大気中、窒素などの不活性 ガス中、水などの液体媒質中で行うことができる。特 に、形状が厚く光学的不均一が生じ易い物に関しては、

水など熱伝導の良い媒質中で重合の一部もしくは全部を 行うことで、良い結果が得られることが多い。

18

【0033】重合したレンズは必要に応じてアニール処 理を行っても良い。また、本発明のレンズは、必要に応 じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向 上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良 を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処 理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的 あるいは化学的処理を施すことができる。

[0034]

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体 的に説明する。なお、得られたレンズの性能試験、屈折 率、アッベ数、比重、及び光学歪は、以下の試験方法に より評価した。

屈折率、アッベ数:プルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

モノマー粘度:B型粘度計を用い、20℃で測定した。

光学歪:偏光板と高圧水銀ランプで観察した。

評価基準は歪みがほとんど無い場合を(○)、

わずかにある場合を(△)、

多い場合を(×)とした。

透明度:スガ試験機 Digital Haze Computer

HGM-2DPを使用してHaze値を測定した。数値が低い方が

透明度が高い。

モールド:上型曲率600mm、下型曲率120mmのガラス型を用いて 中心厚5mm、径が75mmになるように鋳型を組んだ。

【0035】実施例1

mーキシリレンジイソシアナート 85kg (451モル) ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)

113kg (231モル)

を仕込み、溶液が均一になり、泡の発生がほぼ止むま で、減圧下で混合撹拌脱泡を行った。装置を常圧に戻し

た後、あらかじめ均一に混合溶解しておいた下記混合液

UV吸収剤:2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクチルフェニル) ベンゾトリ アゾール

100g (500ppm)

ウレタン化触媒:ジブチル錫ジクロライド

16g (80ppm)

内部離型剤:Zelec UN (Du Pont社製)

200g (10

00ppm)

mーキシリレンジイソシアナート 2 kg (11モル)

を加えて、再び減圧下で液が完全に均一になる迄混合撹 拌した。触媒を加えてから1時間、仕込み作業から3時 40 間が経過していた。次に装置内の圧力を窒素又は乾燥空 気で徐々に減圧から加圧にしてモールドへの注入を開始 した。この時、触媒を加えてから1.5時間、原料の仕 込作業から3.5時間が経過し、液内温は20℃、液粘 度は50cpsであった。注入作業は約1.5時間で終 了し、注入終了時の粘度はわずか65cpsであった。

仕込作業開始から注入作業終了迄計5時間であった。最 後にこれらのモールドを室温から120℃迄12時間か けて昇温し、120℃で3時間加熱した後、冷却し、モ ールドからレンズを取り出した。結果を表1に示す。

【0036】比較例1

実施例1の仕込順を変えた従来法で、同様に試験を行っ

mーキシリレンジイソシアナート

87kg (462モル) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール

100g (500ppm)

ジプチル錫ジクロライド

16g (80ppm)

17

Zelec UN(Du Pont社製) 200g(1000ppm)

を仕込み、混合液が完全に均一溶液になる迄混合攪拌を行った。次に、ペンタペンタエリスリトールテトラキス(3ーメルカプトプロピオネート) 113kg(231モル)を加えて、減圧下で冷却しながら混合攪拌を開始した。混合液が均一になり、泡の発生がほぼ止む迄混合攪拌を行った。活性水素化合物を加えてから2時間、原料の仕込作業開始から4時間が経過していた。次に装置内の圧力を窒素又は乾燥空気で徐々に減圧から加圧にして、モールドへの注入作業を開始した。この時、活性 10水素化合物を加えてから約2.5時間が経過し、液内温は20℃、液粘度は60cpsであった。注入作業は約

2時間を必要とし、注入終了時の粘度は100cpsであった。仕込作業開始から注入作業終了迄計6.5時間であった。最後に実施例1の方法で重合し、レンズを取り出した。結果を表1に示す。

【0037】実施例2~10、比較例2~10 その他のウレタン系プラスチックレンズについても実施例1、比較例1と同様に試験を行った。結果を表1に示す。

10 【0038】 【表1】

表1

				9K 1								
	エステル化合物	活性水素化合物	水素化合物 ウレタン				注入作 葉時間	合計作 業時間	レンズの 物性		光学歪一	透明
			化触媒	助触媒	開始時 cps	終了時 cps	H	H	ND —	<u>D</u>	歪	透明度一
実施例	NC0 NC0 (462±#)	0 C (O (SH) ₄ (231£4)	Bu ₂ SnCl ₂ (80ppm)	-	50	65	1.5	5	1. 60	36	0	0. 2
比較例 1	"	"	"	_	60	100	2	6. 5	"	"	0	0. 5
実施例 2	"	S~ SH -S~ SH -SH (307£#)	" (100ppm)	ı	25	40	1	4. 5	1. 66	32	0	0. 2
比較例 2	"	v	"	_	35	60	1.5	6	"	"	0	0. 6

[0039]

【表2】

表1 (焼き)

	エステル化合物	活性水素化合物	ウレタン	ン 助触媒	注入作業	時の粘度	注入作 葉時間	合計作 菜時間	レンズの 物性		光学歪一	透明度一
		примения	化触媒	3071000	開始時	終了時	光时间		ND	νD	歪	度
				ļ	cps	cps	п	H	\equiv	Ξ	Е	Ξ
実施例 3	ocn NCO	0 C(0)(SH) ₄ (98£#) -S(SH) -S(SH) -S(SH)	Bu ₂ SnC1 ₂	-	55	70	1.5	5	1. 60	42	0	0. 2
	(490EN)	(196EF)	(300ppm)									
比較例 3	"	"	"	_	62	90	2	6. 5	"	*	0	0. 5
実施例	OCN(B)CH ₂ (B)NCO (460&*)	S > SH S > SH (307ED)	Me ₂ SnCl ₂ (400ppm)	(400ppm)	48	52	1.5	5	1. 60	42	0	0. 1
比較例 4	"	v	"	n .	51	54	1.5	6	"	"	0	0. 4

[0040]

表1 (続き)

	エステル化合物	活性水棠化合物	ウレタン	助触媒	注入作業 開始時	時の粘度	注入作 菜時間	合計作 業時間	レン 物性		光学歪二	透明度一
			化触媒		cps	cps	H	H	<u>—</u>	<u> </u>	金	世
実施例 5	OCN(H)CH ₂ (H)NCO (222±4) CH ₃ CH ₃ OCN CH ₃ CH ₃ NCO (260±4)	0 .077	Me ₂ SnC1 ₂ (300ppm)	(300ppm)	50	55	1.5	5	1. 60	42	0	0. 1
比較例 5	"	u	"	"	53	57	1.5	6	"	"	0	0.4
実施例 6	CH ₃ CH ₃ OCN CH ₃ CH ₃ NCO (410±*) OCN+CH ₂) ₆ NCO	"	Bu ₂ SaCl ₂		30	45	1	4. 5	1. 60	40	0	0. 1
比較例	(110 t n)	(347€)	(500ppm)								_	
6	*	//	"	"	45	60	1.5	6	"	"	0	0.4

[0041]

表1 (続き)

				64 - UDL								
	エステル化合物	活性水棠化合物	ウレタン	り 助触媒	注入作業時の粘度		注入作 菜時間	合計作 菜時間	物性		光学歪	透明度二
			化触媒		開始時 cps	終了時 cps	H	H	ND	υD	歪	度
実施例 7		CH ₂ SH CH ₂ SH HS~S~S~SS		_	38	46	1. 5	5	1. 66	32		0. 2
	(540£x)	(270EI)	(50ppm)									_
比較例 7	IJ	"	"	_	43	55	1.5	6	"	"	0	0. 5
実施例	(388£#) OCN NCO	"	Me ₂ SnCl ₂	-	40	50	1.5	5	1. 65	34	0	0. 2
	(145th)	(266£1)	(40ppm)									
比較例 8	"	n	"	_	47	60	1.5	6	"	~	0	0. 5

[0042]

【表5】

4X. W.C.)												
	エステル化合物	活性水素化合物	ウレタン	タン 助触媒	注入作業時の粘度 開始時: 終了時		注入作 菜時間	合計作 業時間	物性		光学歪一	透明度一
			化触媒		pp pc vote	CDS CDS	H	H	ND —	<u>D</u>	歪	度
実施例 9	NCO NCO	C+0 \(\times \) SH \(\) (125 \(\) SH \(\) SH \(\) SH \(\) SH	Ne ₂ SnC1 ₂	_	47	65	1.5	5	1. 60	40	0	0. 2
	(500th)	(250 € ₽)	(300ppm)									
比較例 9	"	"	"	_	60	100	2	6. 5	"	*	0	0. 4
実施例 10	OCN NCO SSS (5404a)	HS~S~S~SH CH ₂ SH HSCH ₂	ジオクチル会員 ジクロライド (500ppm)	-	52	69	1.5	5	1. 69	32	0	0. 2
比較例 10	"	"	"	-	61	105	2	6. 5	"	"	0	0. 6

【0043】実施例11

mーキシリレンジイソシアナート

80kg (425モル)

2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール

100g (500ppm)

Zelec UN (Du Pont社製) 200g (1000ppm)

を仕込み、液が均一になる迄混合攪拌した。次に、ペン ネート) $1\,1\,3\,k\,g$ ($2\,3\,1\,\tau$ ル)を仕込み、さらに液タエリスリトールテトラキス ($3\,-$ メルカプトプロピオ 50 が均一になる迄混合攪拌した。次に、あらかじめ均一に

混合溶解しておいた下記混合液

mーキシリレンジイソシアナート ジプチル錫ジクロライド

を加えて、減圧下で冷却しながら混合攪拌を開始し、液が完全に均一になり泡の発生がほぼ止むまで攪拌脱泡を行った。ウレタン化触媒を加えてから1時間、原料の仕込作業を開始してから4時間が経過していた。次に装置内の圧力を窒素又は乾燥空気で徐々に減圧から加圧にしてモールドへの注入を開始した。この時、ウレタン化触媒を加えてから1.5時間、仕込作業開始から4.5時 10間が経過し、液内温は20℃、液粘度は50cpsであ

7 kg (37モル)

16g (80ppm)

・った。注入作業は約1.5時間で終了し、注入終了時の 粘度はわずか65cpsであった。仕込作業開始から注 入作業終了迄計6時間であった。注入したモールドは実 施例1の重合パターンで重合し、レンズを取り出した。 結果を表2に示す。

26

[0044]

10 【表6】

表名

					G							
	エステル化合物	活性水素化合物	カレタン	助触媒	注入作業時の粘度		注入作 菜時間	合計作 業時間	レン 物性	ズの	光学歪一	透明
		ID DONAL COM	化触媒		開始時	終了時			ND	νD	歪	度
					cps	cps	H	H	Ξ		Ш	巨
実施例	NC0 NC0	C \ 0 \ \ SH)4	Bu ₂ SnC1 ₂	-	50	65	1. 5	6	1. 60	36	0	0. 2
	(462₹»)	(231₹»)	(80ppm)									
実施例	"	"	"	_	50	65	1.5	5	"	*	0	0. 2
比較例 1	<i>m</i>	"	er.	-	60	100	2	6. 5	"	¥	0	0. 5

[0045]

【発明の効果】本発明の方法は実施例及び比較例からも 30 明らかなようにウレタン系プラスチックレンズ製造時の

作業性が改善され、生産性が向上するとともに、より透明感の増したプラスチックレンズを製造することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 金村 芳信

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧 化学株式会社内

(72)発明者 永田 輝幸

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧 化学株式会社内